

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-234489

(43)Date of publication of application : 19.09.1989

(51)Int.Cl.

C09K 9/02

C09B 7/12

(21)Application number : 63-059176

(71)Applicant : DAISO CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.1988

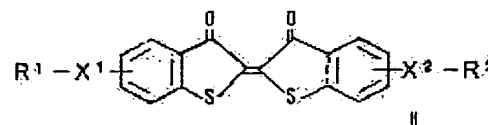
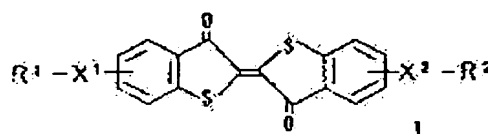
(72)Inventor : SAIGA TETSUYUKI
SHIMIZU TAKEO

(54) PHOTOCROMIC FLUORESCENT COLORING MATTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject fluorescent coloring matter, consisting of an organic compound having both a photochromic part consisting of a thioindigo skeleton and parts having fluorescent function and capable of changing fluorescent wavelength by photoisomerization of the photochromic part.

CONSTITUTION: The objective fluorescent coloring matter consisting of an organic compound having both a photochromic part consisting of a thioindigo skeleton and two parts having fluorescent function, e.g., an organic compound expressed by formula I or II (X1 and X2 are -COO-, -CONH-, -OCO-, -NHCO-, -O-, -CH2O-, -CO- or -CH2-; R1 and R2 are organic groups emitting fluorescence).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平1-234489

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)9月19日

C 09 K 9/02
C 09 B 7/12B-6516-4H
8217-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 フォトクロミック蛍光色素

⑯ 特 願 昭63-59176

⑰ 出 願 昭63(1988)3月12日

⑱ 発 明 者 雑 賀 哲 行 大阪府大阪市西淀川区歌島3丁目8番1-711
 ⑲ 発 明 者 清 水 剛 夫 京都府宇治市木幡御蔵山39番の72
 ⑳ 出 願 人 ダイソー株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 門 多 透

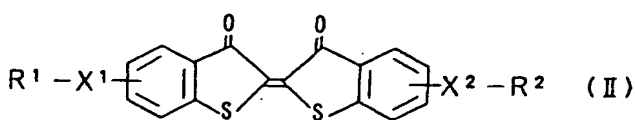
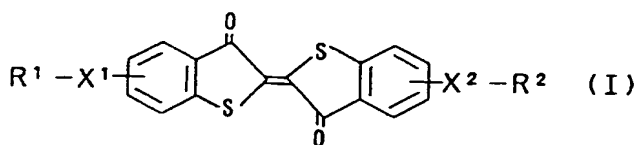
明 細 書

1. 発明の名称 フォトクロミック蛍光色素

2. 特許請求の範囲

(1) チオインジゴ骨格からなるフォトクロミック部位と蛍光機能を有する部位2個とを併せ持つ有機化合物からなり、フォトクロミック部位の光異性化により蛍光波長を変化させることが可能なフォトクロミック蛍光色素。

(2) 有機化合物が下記一般式(I)又は(II)で表わされる化合物である請求項1記載のフォトクロミック蛍光色素。



(但し、上記一般式(I)及び(II)において、
X¹及びX²はそれぞれ同一又は異なっている)

よい、-COO-, -CONH-, -OCO-, -NHCO-, -O-, -CH₂O-, -CO-及び-CH₂-から選ばれた基を表わし、R¹及びR²はそれぞれ同一又は異なっているもよい蛍光を発する有機基を表わす)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、光刺激により可逆な構造変化を示すフォトクロミック部位と光照射により蛍光を発する部位とを分子内に併せ持ち、かつ、フォトクロミック部位の光異性化による分子の構造変化に伴って蛍光の波長もまた可逆的に変化するフォトクロミック蛍光色素に関する。

(従来の技術)

オプトエレクトロニクスの進展に伴い、蛍光分子は波長変換素子の素材として重要性を増している。ここにいう蛍光とは、ある波長の光を照射することにより他の波長の光を発する現象をいう。この現象は光の波長を変換する機能でもある。光や電気による信号にตอบสนองして可逆的に蛍光波長を

変化させる蛍光色素は、光スイッチ、光メモリ、ディスプレイなどへの応用が期待されるものである。従来多種多様の蛍光色素が知られているが、上記の如き光信号にตอบสนองして可逆的に蛍光波長を変化させる蛍光色素は未だ知られておらない。
(発明が解決すべき課題)

本発明は、従来知られていない新規な蛍光色素を提供することを目的とするものであり、フォトクロミック部位が光異性化により構造の変化を示すことを利用して光信号にตอบสนองして蛍光波長を可逆的に変化させるフォトクロミック蛍光色素を提供するものである。

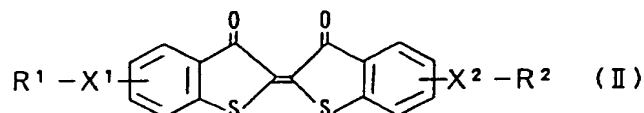
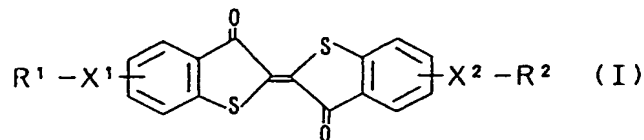
(課題を解決するための手段)

本発明は、チオインジゴ骨格からなるフォトクロミック部位と蛍光機能を有する部位 2個とを併せ持つ有機化合物からなり、フォトクロミック部位の光異性化により蛍光波長を変化させることが可能なフォトクロミック蛍光色素である。

本発明の蛍光色素は外部刺激応答機能を集積化した物質であり、光信号にตอบสนองして可逆的に蛍光

波長を変化させる手段として蛍光分子に光応答性のフォトクロミック部位を導入したものであって、フォトクロミック部位の構造変化は蛍光部位に影響を与え蛍光波長を変化させるのである。フォトクロミズムとは光刺激にตอบสนองして可逆的な構造変化を示す現象をいう。

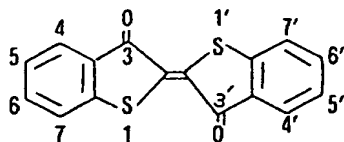
本発明における上記有機化合物の例として下記一般式 (I) 又は (II) が挙げられる。



但し、上記一般式 (I) 及び (II) において、 X^1 及び X^2 はそれぞれ同一又は異なってもよい、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 及び $-\text{CH}_2-$ から選ばれた基を表わし、 R^1 及

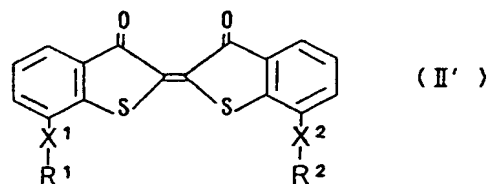
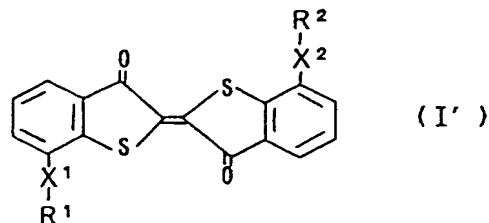
び R^2 はそれぞれ同一又は異なってもよい蛍光を発する有機基を表わす。

本発明の蛍光色素は、チオインジゴ骨格がトランスシスの光異性化を示す。 R^1 及び R^2 の二つの蛍光性置換基の置換位置は、下記構造式



で示されるチオインジゴ骨格の 7, 7' 位、4, 4' 位あるいは 4, 7' 位 (7, 4' 位に同じ) であることが望ましい。 R^1 及び R^2 の二つの蛍光性置換基が下記一般式 (I')、(II') の如く 7, 7' 位置にあり、チオインジゴ骨格が一般式 (I') の如くトランス体のときは、これら置換基は互に接近することができないためモノマー性発光を示す。一方、チオインジゴ骨格が一般式 (II') の如くシス体のときは、これら置換基は互に接近するためエキシマー性の発光を示す。エキシマー発光とは、一方の置換基が光励起され、励起されて

いない他方の置換基と二量体が形成され蛍光を発する現象である。この現象は一般式 (II') の二つの置換基が同一又は異なっているときいずれも生じ、異種の置換基の二量体形成による発光はエキサイプレックス発光と呼ばれる。



二つの蛍光性置換基が 4, 4' 位置換の場合は、7, 7' 位置換の場合と同様にチオインジゴ骨格がトランス体の場合にはモノマー性発光を示し、シス体の場合にはエキシマー性発光 (あるいはエキサイプレックス発光) を示す。また 4, 7' 位

(7,4' 位に同じ)置換の場合には、 R^1 及び R^2 の二つの置換基は、トランス体の場合に接近しやすくエキシマー性発光(あるいはエキサイプレックス発光)を示し、シス体の場合には R^1 及び R^2 が接近しにくいためモノマー性発光を示す。

本発明の蛍光色素において、蛍光機能を有する部位に相当する基としては各種の公知のものが挙げられるが、特に縮合環式芳香族炭化水素基もしくはこれらのメチル、ハロゲン、ニトロ、アミノ、ジメチルアミノ、シアノ置換体あるいはニトロ、アミノ、ジメチルアミノ、ジシアノ置換フェニル基が好ましい。これらの具体例としては、ピレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタレン、ベンゾ(a)アントラセン、ナフタセン、ペリレン、トリフェニレン、クリセン、ベンゾ(c)フェナントレン、コロネン、メチルナフタレン、フルオロナフタレン、プロモナフタレン、クロルナフタレン、ヨードナフタレン、ニトロナフタレン、アミノナフタレン、シアノナフタレン、ジメチルアミノナフタレン、ニトロベンゼン、ジアミ

ノベンゼン、ジシアノベンゼン、ジメチルアミノベンゼンなどが挙げられる。

本発明のフォトクロミック蛍光色素となりうる有機化合物の具体例としては、ジピレニルチオインジゴ-7,7'-ジカルボン酸アミド、ジアントラニルチオインジゴ-7,7'-カルボン酸アミド、ジアントラニルチオインジゴ-7,7'-カルボン酸エステル、チオインジゴ-7-カルボン酸ピレニルアミド-7'-カルボン酸-p-ニトロフェニルアミド、チオインジゴ-7-カルボン酸アントラニルアミド-7'-カルボン酸-p-ニトロフェニルアミド、チオインジゴ-7-カルボン酸アントラニルアミド-7'-カルボン酸ジシアノフェニルエステルなどのトランス体及びシス体が挙げられる。

本発明の蛍光色素は、チオインジゴ骨格の対応位置に置換したカルボン酸体、ヒドロキシ体、アミノ体又はクロルメチル体を原料として製造される。例えば一般式(I)の X^1 又は X^2 が-COO-又は-CONH-の場合は、チオイン

ジゴジカルボン酸と R^1 及び R^2 のヒドロキシ体又はアミノ体との縮合反応により得られる。 X^1 又は X^2 が-O-CO-又は-NH-CO-の場合は、チオインジゴのヒドロキシ体又はアミノ体と R^1 及び R^2 のカルボン酸体、酸無水物体又は酸塩化物体との縮合反応によって得られる。 X^1 又は X^2 が-O-の場合は、チオインジゴのヒドロキシ体と R^1 及び R^2 のヒドロキシ体又はハロゲン体との縮合反応により得られる。 X^1 又は X^2 が-CH₂O-の場合は、チオインジゴのクロルメチル体と R^1 及び R^2 のヒドロキシ体との縮合反応によって得られる。 X^1 又は X^2 が-CO-及び-CH₂-の場合は、チオインジゴのカルボン酸塩化物と R^1 及び R^2 とのフリーデルクラフト反応によるアシル化により-CO-体を得、さらに還元反応により-CH₂-体を得ることができる。

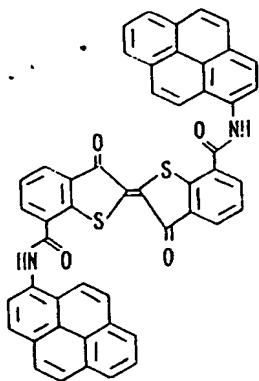
また上記製造法においては、概ね蛍光色素のチオインジゴ骨格のトランス体-シス体の混合物(多くの場合はトランス体過剰)が得られるが、

特定波長の光を照射することにより対応するトランス体又はシス体として得ることができる。

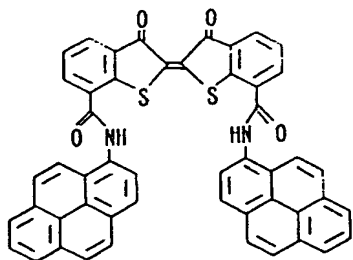
(実施例)

実施例1

チオインジゴ-7,7'-ジカルボン酸 180mg (0.6mmol)を過剰の塩化チオニルと3時間還流した。過剰の塩化チオニルを減圧下で留去し、アミノピレン 250mg (1.15mmol)、ベンゼン30ml及びピリジン20mlを加え2時間還流させた後5日間放置した。減圧下でベンゼン及びピリジンを留去し、残分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製してジピレニルチオインジゴ-7,7'-ジカルボン酸ジアミド(DPTIと略称する)のトランス、シス混合物17mgを得た。さらにチオインジゴ-7-カルボン酸ピレニルアミド-7'-カルボン酸のトランス、シス混合物64mgの副生



トランス-DPTI



シス-DPTI

上記得られたDPTIの性状は以下のとおりであった。

暗赤色結晶 m.p. 172~174℃

IR スペクトル (cm⁻¹) (KBr錠)

1720, 1660, 1600, 1530, 1280, 1120,
1030, 840

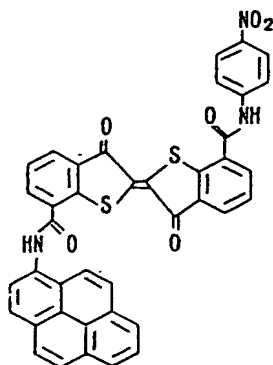
UV (CHCl₃) λ_{max} (nm)

540, 490, 345

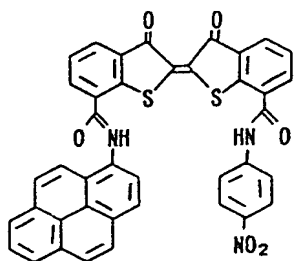
NMR (CDCl₃) δ ppm

7.36 (brod, Ar-H)

ージシクロヘキシルカルボジイミド31mgを加えて15分間攪拌した。この溶液に p-ニトロアニリン21mgを加えて室温で1時間反応させた。この溶液を200ml冷水に加えて有機層を分離し、希塩酸及び飽和重曹水で洗浄した後硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下で塩化メチレンを留去した。残分をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製しチオイソジゴ 7-カルボン酸ビレニルアミド- 7'-カルボン酸- p-ニトロフェニルアミドのトランス、シス混合物 2mgを得た。



トランス体



シス体

上記得られたDPTI混合物をクロロホルムに溶かし、480nm光を照射した。するとλ_{max} 490nmの吸収帯が減少し540nmの吸収帯が増加した。この光照射によってDPTI混合物中のシス体がトランス体に変換したことが確認された。このトランス体のクロロホルム溶液を340nm光で励起し蛍光スペクトルを測定した。380nmと410nmにビレンのモノマー性発光が観察された。

上記トランス-DPTIのクロロホルム溶液に550nm光を照射した。λ_{max} 540nmが減少しλ_{max} 490nmの吸収帯が増加した。この光照射によってシス-DPTIが得られたことが確認された。このシス-DPTIのクロロホルム溶液を340nm光で励起し蛍光スペクトルを測定したところ450nm付近にエキシマー性発光の幅広い発光帯が認められた。

実施例2

実施例1で得られた副生成物、チオイソジゴ 7-カルボン酸ビレニルアミド- 7'-カルボン酸64mgを無水塩化メチレン50mlに溶かし、N,N'

上記生成物の性状は以下のとおりであった。

暗赤色結晶

IR スペクトル (cm⁻¹) (KBr錠)

1720, 1660, 1540, 1350, 1300, 1100,
850

UV (CHCl₃) λ_{max} (nm)

533, 490, 346, 330

上記生成物をクロロホルムに溶かし、480nm光を照射した。これによりλ_{max} 490nmの吸収帯が減少しλ_{max} 533nmの吸収帯が増加した。この光照射によって混合物中のシス体がトランス体に変換したことが確認された。次に、このトランス体のクロロホルム溶液に540nm光を照射したところλ_{max} 533nmの吸収帯が減少しλ_{max} 490nmの吸収帯が増加した。この光照射によってシス体を得られたことが確認された。

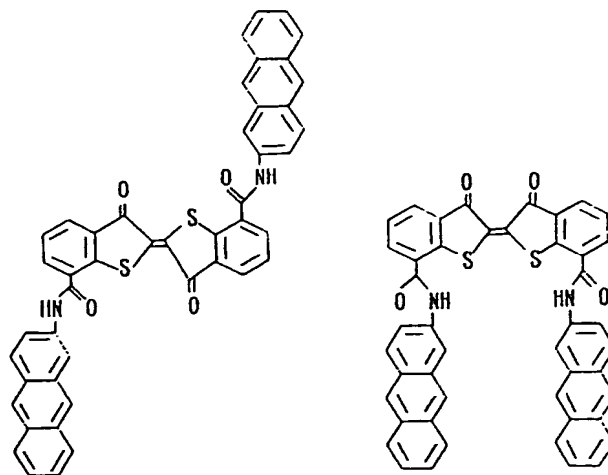
上記トランス体のクロロホルム溶液を340nm光で励起し蛍光スペクトルを測定したところ387nm、407nmにビレンモノマー性発光が観察された。

また上記シス体のクロロホルム溶液を同様に

- ・ 340nm光で励起し蛍光スペクトルを測定したところ 387nm, 407nmのピレンモノマー性発光が減少し、440nm付近にエキサイプレックス性発光が増大した。

実施例3

チオインジゴ 7,7'-ジカルボン酸 300mg (1m mol) を過剰の塩化チオニルと 3時間還流した。過剰の塩化チオニルを減圧下で留去し、ヘキサメチルフォスホリクトリアミド10ml、2-アミノアントラセン 773mg (4m mol) を加え室温で一夜反応させた。反応混合物を冷水50mlに加え、塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン及びヘキサメチルフォスホリクトリアミドを減圧下で留去し、残分をシリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、ジアントラニルチオインジゴ 7,7'-ジカルボン酸アミドのトランス、シス混合物20mgを得た。



トランス体

シス体

上記生成物の性状は以下のとおりであった。

暗赤色結晶

I R スペクトル (cm⁻¹) (KBr 錠)

1720, 1660, 1520, 1300, 845

UV (CHCl₃) λ_{max} (nm)

540, 490, 330

上記生成物 (トランス体及びシス体の混合物)

をクロロホルムに溶かし、480nm光を照射した。これによりλ_{max} 490nm の吸収帯が減少しλ_{max} 540nm の吸収帯が増加した。この光照射によって混合物中のシス体がトランス体に変換したことが確認された。次に、このトランス体のクロロホルム溶液に 550nm光を照射したところλ_{max} 540nm の吸収帯が減少しλ_{max} 490nm の吸収帯が増加した。この光照射によってシス体を得られたことが確認された。

上記トランス体のクロロホルム溶液を 330nm光で励起し蛍光スペクトルを測定したところ 390nm, 415nmにアントラセンモノマー性発光が観察された。同様に上記シス体のクロロホルム溶液を 330nm光で励起し蛍光スペクトルを測定したところ 470nm付近にエキシマー性発光が認められた。

(発明の効果)

本発明の蛍光色素は、フォトクロミック部位と蛍光を示す部位とを併せ持つので、フォトクロミック部位の構造を光によって制御することにより蛍光の波長も可逆的に変化させることができる。

このフォトクロミック蛍光色素は蛍光波長を変化させる光スイッチ、可変色光ディスプレイとして用いることができる。またフォトクロミック部位を利用した光メモリーを蛍光を用いて非破壊的に読み出すことができる。

出願人 大阪曹達株式会社

代理人 弁理士 門多 透